

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.

①

① BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

Int. Cl. 2:

C 07 C 122/00
C 08 L 69/00

DEUTSCHES PATENTAMT



DT 26 11 796 A 1

①

②

③

④

Offenlegungsschrift 26 11 796

Aktenzeichen: P 28 11 796.4
Anmeldetag: 19. 3. 78
Offenlegungstag: 14. 10. 78

⑤

Unionspriorität:

⑥ ⑦ ⑧

2. 4. 75 Japan 40841-75

⑨

Bezeichnung:

Cyansäureester aromatischer Polycarbonate und Verfahren zu ihrer Herstellung

⑩

Anmelder:

Mitsubishi Gas Chemical Co., Inc., Tokio

⑪

Vertreter:

Grünecker, A., Dipl.-Ing.; Kinkeldey, H., Dr.-Ing.;
Stockmair, W., Dr.-Ing. Ae.E.; Schumann, K., Dipl.-Phys. Dr.rer.nat.;
Jakob, P., Dipl.-Ing.; Bezold, G., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.; Pat.-Anwälte,
8000 München

⑫

Erfinder:

Tanigaichi, Mineaki; Gaku, Morio; Ohya, Kazuyuki; Tokio;
Motoori, Susumu, Kashiwa; Noguchi, Kazuo, Matsudo (Japan)

Recherchenantrag gem. § 28 a PatG ist gestellt

2611796

P. 03/2
H. KINKELDEY
W. STOCKMAIR
K. SCHUMANN
P. H. JAKOB
G. BEZOLD

MÜNCHEN

E. K. WEIL

LINDAU

8 MÜNCHEN 22
MAXIMILIANSTRASSE 43
19. März 1976
P 10 231-60/co

MITSUBISHI GAS CHEMICAL COMPANY, INC.
5-2, Marunouchi-2-chome, Chiyoda-ku, Tokyo, Japan

Cyansäureester aromatischer Polycarbonate und Verfahren zu
ihrer Herstellung

Die Erfindung betrifft neue Cyansäureester von
aromatischen Polycarbonaten und ein Verfahren zu ihrer Her-
stellung.

Harze, die man durch Härten bekannter monomerer
Cyansäureester erhält, besitzen sehr gute thermische und
elektrische Eigenschaften, so daß sie als Laminierungsmate-
rialien und Formmassen bzw. Verformungsmaterialien viel-
versprechend sind. Die Verwendung dieser Harze ist jedoch
begrenzt, daß ihre Flexibilität schlecht ist, beispiels-
weise sind daraus hergestellte Formkörper schwierig zu ver-
arbeiten, und daraus hergestellte Überzugsfilme besitzen un-
zureichende Eigenschaften (vergl. Kunststoffe, Bd. 58, 1968,
Heft 12, Seiten 827 bis 832).

609842/1010

TELEFON (089) 22 23 00

TELEX 03-20 260

TELEGRAMME MONAPAT

Der vorliegenden Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, neue Cyansäureester von aromatischen Polycarbonaten zu schaffen und Harzmassen zu schaffen, die gehärtete Produkte ergeben, die eine gute Flexibilität aufweisen und leicht zu verarbeiten bzw. zu behandeln sind. Erfindungsgemäß soll weiterhin ein Verfahren zur Herstellung der neuen Cyansäureester von aromatischen Polycarbonaten geschaffen werden.

Die Erfindung betrifft somit neue Cyansäureester bzw. Cyanester von aromatischen Polycarbonaten, die durch Umsetzung von einem aromatischen Polycarbonat mit einer oder zwei endständigen Hydroxylgruppen mit einem Halogencyan in einem inerten Lösungsmittel bei einer Temperatur von -30° bis $+65^{\circ}\text{C}$ in Anwesenheit einer Base erhalten werden. Die Cyansäureester bzw. Cyanester (diese Ausdrücke werden im folgenden synonym verwendet) und die Gemische der Cyanester mit anderen bekannten Cyanestern, die beide einen Katalysator enthalten können oder keinen Katalysator enthalten können und/oder die beide andere Polymer enthalten oder nicht enthalten können, können als Beschichtungsmaterial bzw. als Überzugsmaterial, als Gießmaterial, als Klebstoff oder als Formmasse bzw. Verformungsmaterial verwendet werden. Wird der Cyanester oder das so erhaltene Gemisch gehärtet, erhält man ein Laminat, einen Film oder einen Formkörper bzw. geformten Gegenstand. Die gehärteten Produkte sind sehr flexibel.

Gegenstand der Erfindung sind Cyanester von aromatischen Polycarbonaten, die durch Umsetzung eines aromatischen Polycarbonats mit einer oder zwei endständigen Hydroxylgruppen mit einem Halogencyan in Anwesenheit einer Base in einem inerten Lösungsmittel erhalten werden.

Gegenstand der Erfindung ist weiterhin ein Verfahren zur Herstellung eines Cyanesters eines aromatischen Polycarbonats, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man ein aromatisches Polycarbonat mit einer oder zwei endständigen Hydroxyl-

gruppen mit einem Halogencyan in Anwesenheit einer Base in einem inerten Lösungsmittel umsetzt,



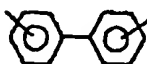
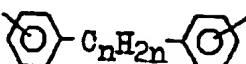
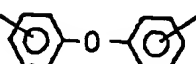
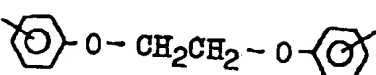
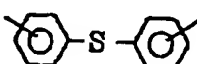
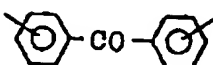
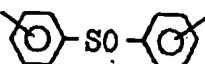
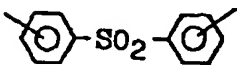
Gegenstand der Erfindung ist weiterhin eine Harzmasse, die einen Cyanester eines erfindungsgemäßen aromatischen Polycarbonats und einen Härtungskatalysator enthält.

Erfindungsgemäß wird ein neuer Cyanester eines aromatischen Polycarbonats geschaffen, der als Beschichtungsmaterial, als Laminat oder als Formmaterial nützlich ist und der durch Umsetzung eines aromatischen Polycarbonats mit einer oder zwei endständigen Hydroxylgruppen mit einem Halogencyan in einem inerten Lösungsmittel in Anwesenheit einer Base hergestellt wird.

Das bei der vorliegenden Erfindung verwendete aromatische Polycarbonat besitzt bevorzugt ein zahlenmittleres Molekulargewicht unter 4000, besonders bevorzugt im Bereich von 500 bis 2000, und enthält Hydroxylgruppen an einem oder beiden Enden seines Moleküls. Aromatische Polycarbonate mit Hydroxylgruppen an beiden Enden des Moleküls sind bevorzugt.

Als aromatische Polycarbonate können bei der vorliegenden Erfindung ebenfalls die Reaktionsprodukte verwendet werden, die man aus aromatischen Dihydroxyverbindungen nach dem Phosgenverfahren oder nach dem an sich bekannten Umesterungsverfahren erhält, und die Produkte, die man erhält, indem man gegebenenfalls die Reaktionsprodukte mit einer Säure, wie Phosphorsäure, Chlorwasserstoffsäure oder Schwefelsäure, zur Überführung der endständigen Gruppen in Hydroxylgruppen behandelt.

Die aromatischen Dihydroxyverbindungen können durch die allgemeine Formel $R^1(OH)_2$ dargestellt werden, worin R^1 ein zweiwertiger aromatischer Kohlenwasserstoffrest ist, beispielsweise einer der folgenden Reste:

- I 
- II 
- III 
- IV  (worin n eine ganze Zahl von 1 bis 4 und einschließlich 4 bedeutet)
- V 
- VI 
- VII 
- VIII 
- IX 
- X 
- XI Reste, die man erhält, indem man 1 bis 4 Wasserstoffatome an dem aromatischen Ring der oben erwähnten Reste I bis X durch Halogenatome ersetzt.

Unter den oben erwähnten aromatischen Dihydroxyverbindungen sind 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)-propan (Bisphenol A), halogenierte Derivate von Bisphenol A und Gemische aus zwei oder mehreren solcher Verbindungen besonders bevorzugt.

Halogenocyane, die bei der vorliegenden Erfindung verwendet werden können, umfassen Chlorcyan, Bromcyan und ähnliche Verbindungen, wobei Chlorcyan besonders bevorzugt ist.

Das Halogencyan wird in einer Menge von mindestens 1 Äquivalent, bevorzugt 1 bis 2 Äquiv., pro Äquivalent der endständigen Hydroxylgruppe des als Ausgangsmaterials verwendeten Polycarbonats eingesetzt. Wird weniger als 1 Äquiv. verwendet, so reagiert ein Teil der endständigen Hydroxylgruppen nicht, und diese reagieren später mit der Cyanestergruppe des entstehenden Produktes und verursachen eine Gelbildung.

Bei der vorliegenden Erfindung können als Basen beispielsweise verwendet werden: Alkalimetallhydroxide, Erdalkalimetallhydroxide, Alkalibicarbonat, Alkalicarbonat, Alkoholate, tertiäre Amine u.ä. Typische Beispiele dieser Basen sind z.B. Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid, Calciumhydroxid, Bariumhydroxid, Natriumbicarbonat, Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat, Lithiumcarbonat, Natriummethylat, Trimethylamin, Triäthylamin, Tripropylamin, Diäthylcyclohexylamin u.ä. Diese Basen werden in einem Verhältnis von mindestens 0,7 Äquiv., bevorzugt 1 bis 2 Äquiv., pro Äquivalent Hydroxylgruppe, die in die Cyanestergruppe überführt werden soll, verwendet.

Man kann bei der Umsetzung irgendwelche inerten Lösungsmittel verwenden, und diese Lösungsmittel umfassen Kohlenwasserstoffe, chlorierte Kohlenwasserstoffe, nitrierte Kohlenwasserstoffe, Ketone, Äther und ähnliche Verbindungen. Typische Beispiele von solchen Lösungsmitteln sind Benzol, Toluol, Xylol, Chloroform, Methylenchlorid, Tetrachlorkohlenstoff, Chlorbenzol, Nitrobenzol, Nitromethan, Aceton, Methyläthylketon, Methylisobutylketon, Diäthyläther, Tetrahydrofuran, Dioxan u.ä.

Bei der erfindungsgemäßen Umsetzung können die Ausgangsmaterialien zu dem Reaktionssystem in irgendeiner Reihenfolge zugegeben werden, solange die in dem Reaktionssystem vorhandene Menge an Base geringer ist als die Menge an vorhandenem Halogencyan (d.h. daß das Äquivalentverhältnis von

Base zu Halogencyan unter 1 liegt). Im allgemeinen wird die Umsetzung jedoch durchgeführt, indem man das aromatische Polycarbonat und das Halogencyan in einem Lösungsmittel löst und die Base in die entstehende Lösung unter Rühren tropft. Die Reaktionstemperatur beträgt -30 bis $+65^{\circ}\text{C}$, bevorzugt 0 bis 20°C . Wenn die Temperatur unter -30°C liegt, löst sich das Polycarbonat schwierig. Wenn die Temperatur über 65°C liegt, wird die Kontrolle der Reaktionsgeschwindigkeit schwierig. Nachdem das bei der Umsetzung gebildete Salz entfernt wurde, wird die flüssige Reaktionsmischung zur Beseitigung des Lösungsmittels bei vermindertem Druck destilliert oder in ein schlechtes Lösungsmittel für den Cyanester getropft, und dabei kann der erfindungsgemäße Cyanester des aromatischen Polycarbonats in Form eines Feststoffs abgetrennt werden.

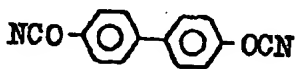
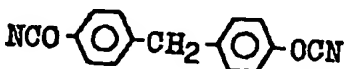
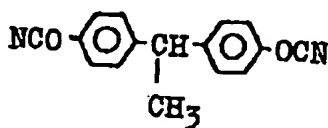
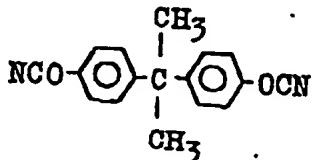
Der erfindungsgemäß hergestellte Cyanester kann allein unter Laminatbildung, Filmbildung usw. gehärtet werden. Der erfindungsgemäß erhaltene Cyanester kann zu einer Harzmasse verarbeitet werden, indem man den Cyanester mit mindestens einer der folgenden Substanzen vermischt, einem oder mehreren bekannten Cyanestern, einem Katalysator und/oder anderen Polymeren. Die so erhaltene Harzmasse kann als Beschichtungsmaterial, als Gießmaterial, als Klebstoff, als Formmaterial bzw. Formmasse oder auf ähnliche Art verwendet werden. Lamine, Filme usw. können durch Härten der Harzmasse hergestellt werden.

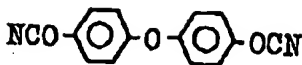
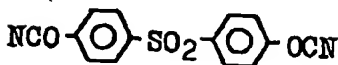
Es ist allgemein bekannt, gehärtete Harze des Polytriazintyps durch Erwärmen eines Cyanesters allein oder im Gemisch mit einem Metallchlorid, wie AlCl_3 , SnCl_4 , ZnCl_2 , TiCl_3 o.ä.; einem Amin, wie Triäthylendiamin, Dimethylbenzylamin o.ä.; einer aromatischen Hydroxyverbindung, wie Phenol, Catechol o.ä.; einem Metallsalz einer organischen Säure, wie Zinkoctoat $[\text{Zn}(\text{OOCCH}_2\text{C}_8\text{H}_9)_2]$, Titanbutyrat o.ä.; oder ein m

gepulverten Metall, wie gepulvertem Eisen, herzustellen. Es ist weiterhin bekannt, Präpolymere durch Erwärmen der Cyanester herzustellen, wie auch die entstehenden Präpolymeren bei verschiedenen Verwendungen als "Präpregs" (vorimprägniertes Material), Formmassen usw. zu verwenden. Es ist weiterhin bekannt, Cyanester oder das Präpolymer mit einer Verbindung mit zwei oder mehreren Epoxygruppen in einem Molekül umzusetzen, sie mit einem primären oder sekundären Amin umzusetzen oder sie mit einer aliphatischen Polyhydroxyverbindung oder einer aromatischen Polyhydroxyverbindung umzusetzen. Es ist weiterhin bekannt, das erhaltene Harz durch einheitliches Vermischen der Cyanester mit Polyamidimid und/oder Polyimid thermisch zu härten.

Alle die bekannten Härtings- und Verformungsverfahren können als Verfahren zum Härten oder Verformen der erfindungsgemäßen Cyanester der aromatischen Polycarbonate verwendet werden. Es ist weiterhin möglich, ein Gemisch aus den erfindungsgemäßen Cyanester der aromatischen Polycarbonate mit anderen bekannten Cyanestern in irgendwelchen Verhältnissen zu verwenden.

Beispiele von solchen anderen bekannten Cyanestern sind die folgenden:

1. 4,4'-Dicyanatobiphenyl 
2. Bis(4-cyanatophenyl)methan 
3. 1,1-Bis(4-cyanatophenyl)äthan 
4. 2,2-Bis(4-cyanatophenyl)propan 

5. Bis(4-cyanatophenyl)-äther 
6. Bis(4-cyanatophenyl)sulfon 
7. Phenolharze des Novolaktyps, die Cyanestergruppen enthalten.

Die gehärteten Harze, die aus einem Gemisch aus dem erfindungsgemäßen Cyanester aromatischer Polycarbonate und anderen üblichen Cyanestern hergestellt werden, besitzen eine niedrigere dielektrische Konstante und höhere Flexibilität als die gehärteten Harze, die aus den üblichen Cyanestern allein hergestellt werden, die im allgemeinen eine niedrige dielektrische Konstante besitzen. Aus dem folgenden Vergleichsbeispiel geht beispielsweise hervor, daß ein Gemisch aus erfindungsgemäßen Cyanestern eines aromatischen Polycarbonats und 2,2-Bis-(4-cyanatophenyl)-propan, erhalten aus Bisphenol A, beim Härten ein gehärtetes Harz ergibt, das eine ausreichend hohe Flexibilität besitzt, wobei seine Wärmestabilität etwas geringer ist, und daß dieses Material als Beschichtungsmaterial geeignet ist.

In den beigegeführten Zeichnungen ist in Fig. 1 das Infrarot-Absorptionsspektrum eines der erfindungsgemäßen Cyansäureesters dargestellt, und in Fig. 2 ist ein Infrarot-Absorptionsspektrum des gehärteten Produktes des Cyansäureesters von Fig. 1 dargestellt.

Die folgenden Beispiele erläutern die vorliegende Erfindung und die Herstellung von kupferplattierten Laminaten, wodurch gezeigt werden soll, daß die erfindungsgemäßen Cyanester sehr wertvoll sind.

Beispiel 1

In 300 ccm Aceton löst man 23 g Bromcyan und 72 g eines Polycarbonats, das aus 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)-propan (das im folgenden als Bisphenol A bezeichnet wird) durch ein Umesterungsverfahren hergestellt wurde und ein zahlenmittleres Molekulargewicht von 659, eine endständige Hydroxylgruppenkonzentration von 4,73 Gew.% (dies entspricht durchschnittlich fast 1,8 Hydroxylgruppen/1 Molekül) und einen Schmelzpunkt von 71 bis 78°C besitzt. Die entstehende Lösung wird mit Eis gekühlt. Die Lösung wird gut gerührt und dann werden 21 g Triäthylamin in die Lösung im Verlauf von 120 Minuten getropft. Während dieser Zeit wird die Reaktionstemperatur bei 5 bis 10°C gehalten. Das entstehende, kristalline Nebenprodukt wird abfiltriert, das Aceton wird aus dem Filtrat entfernt, und man erhält den festen Cyanester. Das Infrarot-Absorptionsspektrum des erhaltenen Cyanesters ist in Fig. 1 dargestellt. Man beobachtet charakteristische Absorptionsbanden der Cyanestergruppe bei einer Wellenzahl von 2250 cm⁻¹ zusätzlich zu den üblichen charakteristischen Absorptionsbanden eines Polycarbonats. Der Cyanester besitzt einen Fp. von 99 bis 111°C und geliert auf einer 160°C heißen Heizplatte in 9 Minuten und 43 Sekunden. Der Cyanester wird dem folgenden Härtungstest unterworfen; man erhält die im folgenden angegebenen Ergebnisse.

Der Cyanester wird verformt und bei 200°C während 30 Minuten gehärtet, danach wird er 2 Stunden bei 130°C in der Wärme behandelt; man erhält ein unlösliches und unschmelzbares, gehärtetes Harz. Das letztere besitzt hohe mechanische Festigkeiten und eine Glasübergangstemperatur von 100°C, geschätzt durch Messung der dynamischen Visco-Elastizität. Das Infrarot-Absorptionsspektrum des gehärteten Harzes ist in Fig. 2 dargestellt, wobei in dem Spektrum die charakteristischen Absorptionsbanden der Cyanestergruppe bei 2250 cm⁻¹ verschwunden sind und man die charakteristischen Absorptions-

banden eines Triazinrings bei 1360 und 1560 cm^{-1} beobachtet.

Beispiel 2

In 300 ccm Methylenchlorid löst man 12 g Bromcyan und 93 g eines Polycarbonats, das man aus Bisphenol A nach dem Phosgenverfahren hergestellt hat und das ein zahlenmittleres Molekulargewicht von 1550, eine endständige Hydroxylgruppenkonzentration von 1,83 Gew.% (dies entspricht durchschnittlich fast 1,7 Hydroxylgruppen/1 Molekül) und einen Schmelzpunkt von 100 bis 109°C besitzt. Die entstehende Lösung wird mit Eis gekühlt und unter gutem Rühren tropft man 16 g Tripropylamin im Verlauf von 120 Minuten zu, wobei die Reaktionstemperatur bei 5 bis 10°C gehalten wird. Nach der Umsetzung wird das entstehende, kristalline Nebenprodukt abfiltriert, und das so erhaltene Filtrat wird in die 20fache Volumenmenge Methanol, bezogen auf das Volumen des Filtrats, eingetropft; dabei erhält man den Cyanester des Polycarbonats als weißes Pulver. In dem Infrarot-Absorptionsspektrum des Cyanesters beobachtet man eine charakteristische Absorptionsbande der Cyanestergruppe bei einer Wellenzahl von 2250 cm^{-1} . Der Cyanester besitzt einen Schmelzpunkt von 143 bis 154°C und geliert auf einer 180°C heißen Heizplatte in 15 Minuten. Der Cyanester wird auf gleiche Weise, wie in Beispiel 1 beschrieben, gehärtet. Die Ergebnisse des Tests sind gleich, wie in Beispiel 1, ausgenommen, daß der Glasübergangspunkt 120°C beträgt.

Beispiel 3

In 300 ccm Methylenchlorid löst man 7 g Chlorcyan und 82 g eines bromierten Polycarbonats, das aus 2,2-Bis-(3,5-dibrom-4-hydroxyphenyl)-propan nach einem Umesterungsverfahren hergestellt wurde und das ein zahlenmittleres Molekulargewicht von 1480, eine endständige Hydroxylgruppenkonzentration von 2,07 Gew.% (dies entspricht durchschnittlich fast 1,8 Hydroxylgruppen/1 Molekül) und einen Schmelz-

punkt von 92 bis 100°C besitzt. Die entstehende Lösung wird in Eis gekühlt und unter gutem Rühren tropft man 11 g Triäthylamin im Verlauf von 120 Minuten hinzu, wobei die Reaktionstemperatur bei 2 bis 6°C gehalten wird. Nach der Umsetzung wird das entstehende, kristalline Nebenprodukt durch Filtration entfernt und das so erhaltene Filtrat wird in die 20fache Volumenmenge Methanol, bezogen auf das Filtrat, unter Rühren eingetropft; dabei wird der Cyanester des bromierten Polycarbonats in Pulverform erhalten. In dem Infrarot-Absorptionsspektrum des Cyanesters beobachtet man die charakteristische Absorptionsbande der Cyanestergruppe bei 2250 cm⁻¹. Der Cyanester besitzt einen Schmelzpunkt von 112 bis 121°C und geliert auf einer 160°C heißen Heizplatte in 10 Minuten und 30 Sekunden. Er wird dem gleichen Härtungstest, wie in Beispiel 1 beschrieben, unterworfen. Die Ergebnisse des Tests sind gleich wie bei Beispiel 1, ausgenommen, daß der Glasübergangspunkt 131°C beträgt.

Beispiel 4

In 300 ccm Dioxan löst man 14 g Bromcyan und 106 g eines Polycarbonats, das aus Bisphenol A nach dem Phosgenverfahren hergestellt wurde und das ein zahlenmittleres Molekulargewicht von 2100, eine endständige Hydroxylgruppenkonzentration von 1,28 Gew.% (dies entspricht durchschnittlich fast 1,6 Hydroxylgruppen/1 Molekül) und einen Fp. von 114 bis 124°C besitzt. Die entstehende Lösung wird mit Eis gekühlt und dann gibt man unter gutem Rühren 7 g gepulvertes Kaliumhydroxid langsam im Verlauf von 30 Minuten hinzu, wobei die Reaktionstemperatur bei 15 bis 20°C gehalten wird. Nach der Umsetzung wird die flüssige Reaktionsmischung in die 20fache Volumenmenge Methanol, bezogen auf das Reaktionsgemisch, unter Rühren getropft, und dabei wird der Cyanester des Polycarbonats in farbloser Pulverform erhalten. In dem Infrarot-Absorptionsspektrum des Cyanesters beobachtet man charakteristische Absorptionsbande der Cyanestergruppe bei 2250 cm⁻¹. Der Cyan ester besitzt einen Schmelzpunkt von

609842/1010

155 bis 164 °C und geliert auf einer 180°C heißen Heizplatte in 60 Minuten und 20 Sekunden.

Der so erhaltene Cyanester wird dem gleichen Härtungstest, wie in Beispiel 1 beschrieben, unterworfen, ausgenommen, daß die Wärmebehandlung 6 Stunden beträgt. Die Versuchsergebnisse sind gleich wie in Beispiel 1, ausgenommen, daß der Glasübergangspunkt 126°C beträgt.

Beispiel 5

In 300 ccm Chlorbenzol löst man 8 g Bromcyan und 91 g eines Polycarbonats, das aus Bisphenol A nach dem Phosgenverfahren hergestellt wird und ein zahlenmittleres Molekulargewicht von 3500, eine endständige Hydroxylgruppenkonzentration von 0,75 Gew.% (dies entspricht fast 1,5 Hydroxylgruppen/1 Molekül durchschnittlich) und einen Fp. von 134 bis 145°C besitzt. Die entstehende Lösung wird mit Eis gekühlt und unter gutem Rühren werden 7 g Triäthylamin im Verlauf von 60 Minuten zugetropft, wobei die Reaktionstemperatur bei 15 bis 20°C gehalten wird. Nach der Umsetzung wird die flüssige Reaktionsmischung in die 20fache Volumenumenge Methanol, bezogen auf das Reaktionsgemisch, unter Rühren getropft. Dabei wird der Cyanester des Polycarbonats in farbloser Pulverform erhalten. In dem Infrarot-Absorptionsspektrum des Cyanesters beobachtet man eine charakteristische Absorptionsbande der Cyanestergruppe bei einer Wellenzahl von 2250 cm^{-1} . Der Cyanester besitzt einen Schmelzpunkt von 172 bis 183°C und geliert auf einer 200°C heißen Platte in 79 Minuten und 40 Sekunden.

Der so erhaltene Cyanester wird dem gleichen Härtungstest, wie in Beispiel 1 beschrieben, unterworfen, ausgenommen, daß die Verformungshärtungszeit und die Wärmebehandlungszeit 3 Stunden bzw. 6 Stunden betragen. Die Testergebnisse sind die gleichen wie in Beispiel 1, ausgenommen, daß der Glasübergangspunkt 122°C beträgt.

609842/1010

Beispiel 6

Ein Präpolymer eines Cyanesters wird hergestellt, indem man 10 Gew. Teil Cyanester des gemäß Beispiel 1 erhaltenen Polycarbonats, 90 Gew. Teile 2,2-Bis-(4-cyanatophenyl)-propan und 0,01 Gew. Teile 2-Äthyl-4-methylimidazol in Methyläthylketon löst und die entstehende Lösung bei 80°C 15 Stunden unter Rühren erwärmt.

Danach wird ein halbgehärtetes Präpreg durch Vermischen von 100 Gew. Teilen (als Feststoffe) des Präpolymeren mit 0,20 Gew. Teilen Zinkoctoat (8% Zinkgehalt), 0,10 Gew. Teilen Catechol und 0,10 Gew. Teilen 2-Äthyl-4-methylimidazol hergestellt, und dann wird ein nichtgewebtes Glasflächengebilde mit dem entstehenden, flüssigen Gemisch imprägniert und dann bei erhöhter Temperatur getrocknet. Ein kupferplattiertes Laminat wird hergestellt, indem man eine Kupferfolie und fünf Folien bzw. Platten des Präpregs zusammen mit 190°C während 2 Stunden bei einem Druck von 30 kg/cm² laminiert. Die charakteristischen Eigenschaften des so erhaltenen Laminats sind in der folgenden Tabelle angegeben.

Beispiel 7

Ein Präpolymer eines Cyanesters wird hergestellt, indem man 35 Gew. Teile Cyanester des gemäß Beispiel 1 erhaltenen Polycarbonats, 65 Gew. Teile 2,2-Bis-(4-cyanatophenyl)-propan und 0,01 Gew. Teile 2-Äthyl-4-methylimidazol in Methyläthylketon löst und die entstehende Lösung bei 50°C 12 Stunden unter Rühren erwärmt. Bei den gleichen Bedingungen wie in Beispiel 6 wird ein Präpreg aus dem Präpolymeren hergestellt, und dann wird ein kupferplattiertes Laminat aus dem Präpreg hergestellt. Die charakteristischen Eigenschaften des so erhaltenen, kupferplattierten Laminats sind in der folgenden Tabelle aufgeführt.

Vergleichsbeispiel 1

Zur Durchführung eines Vergleichs mit den Ergebnissen der Beispiele 6 und 7 wird ein kupferplattiertes Laminat hergestellt, indem man das Verfahren von Beispiel 6 wiederholt, ausgenommen, daß nur 2,2-Bis-(4-cyanatophenyl)-propan als Ausgangsmaterial verwendet wird und daß das Gewichtsverhältnis von Cyanester zu 2-Äthyl-4-methylimidazol bei der Ausgangsstufe 100:0,01 beträgt. Die charakteristischen Eigenschaften des so erhaltenen, kupferplattierten Laminats sind in der folgenden Tabelle aufgeführt.

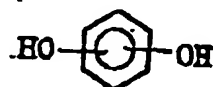
Tabelle
Charakteristische Eigenschaften des Laminats

| | Beisp. 6 | Beisp. 7 | Vergleichs- beispiel |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------|----------|---------------|-------------------------|
| Zugfestigkeit, kg/mm^2 (ASTM D 790) | 32 | 29 | 34 |
| Biegemodul, kg/mm^2 (ASTM D 790) | 1310 | 1080 | 1450 |
| dielektrische Konstante (1 MHz) (JIS C 6481) | 3,5 | 3,3 | 3,7 |
| Glasübergangspunkt, $^{\circ}\text{C}$ (Messung der dynamischen Visco-Elastizität bei 11Hz) | 230 | 180 | über 250 |
| Stanzqualität (ASTM D 617) | gut | ausgezeichnet | mäßig |

Bemerkung: Die ausgezeichnete Flexibilität geht aus der guten Stanzqualität und dem niedrigen Biegemodul hervor.

P a t e n t a n s p r ü c h e

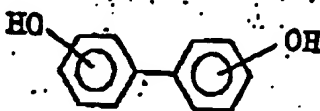
1. Cyanester eines aromatischen Polycarb nats, erhalten durch Umsetzung einer aromatischen Polycarbonats mit einer oder zwei endständigen Hydroxylgruppen mit einem Halogencyan in Anwesenheit einer Base in einem inerten Lösungsmittel.
2. Cyanester nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das aromatische Polycarbonat zwei endständige Hydroxylgruppen besitzt.
3. Cyanester nach mindestens einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das aromatische Polycarbonat ein zahlenmittleres Molekulargewicht unter 4000 besitzt.
4. Cyanester nach mindestens einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das aromatische Polycarbonat ein zahlenmittleres Molekulargewicht von 500 bis 2000 besitzt.
5. Cyanester nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß das aromatische Polycarbonat ein Polycarbonat ist, das aus einer aromatischen Dihydroxyverbindung, dargestellt durch eine der folgenden Formeln I bis X,



I

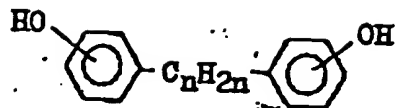


II



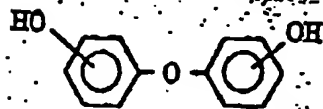
III

609842/1010

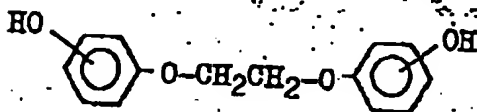


IV

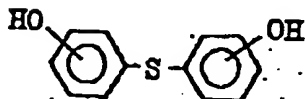
(n bedeutet eine ganze Zahl von 1 bis 4 und einschließlich 4)



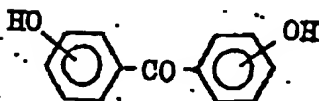
V



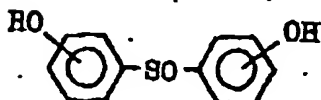
VI



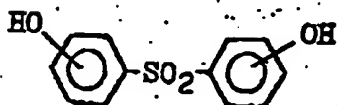
VII



VIII



IX



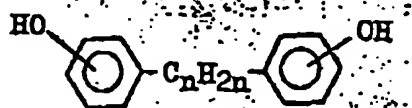
X

oder einem mono-, di-, tri- oder tetrahalogen-kernsubstituierten Derivat einer aromatischen Dihydroxyverbindung, dargestellt durch eine der Formeln I bis X nach dem Phosgenverfahren oder nach dem Umesterungsverfahren hergestellt wurde.

609842/1010

ORIGINAL ~~unverändert~~

6. Cyanester nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß er als aromatisch Dihydroxyverbindung eine Verbindung der Formel



oder ihre mono-, di-, tri- oder tetra-

halogen-kernsubstituierten Derivate enthält.

7. Cyanester nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die aromatische Dihydroxyverbindung 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)-propan ist.

8. Cyanester nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die aromatische Dihydroxyverbindung 2,2-Bis-(3,5-dibrom-4-hydroxyphenyl)-propan ist.

9. Cyanester nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß das aromatische Polycarbonat ein zahlenmittleres Molekulargewicht von 659 besitzt und 1,8 endständige Hydroxylgruppen enthält und mit Bromcyan umgesetzt wurde.

10. Cyanester nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß das aromatische Polycarbonat ein zahlenmittleres Molekulargewicht von 1480 besitzt und 1,8 endständige Hydroxylgruppen enthält und mit Chlorcyan umgesetzt wurde.

11. Cyanester nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß das aromatische Polycarbonat ein zahlenmittleres Molekulargewicht von 1550 besitzt und 1,7 endständige Hydroxylgruppen enthält und mit Bromcyan umgesetzt wurde.

12. Cyanester nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß das aromatische Polycarbonat ein zahlenmittleres Molekulargewicht von 2100 besitzt und 1,6 endständige Hydroxylgruppen enthält und mit Bromcyan umgesetzt wurde.
13. Cyanester nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß das aromatische Polycarbonat ein zahlenmittleres Molekulargewicht von 3500 besitzt und 1,5 endständige Hydroxylgruppen enthält und mit Bromcyan umgesetzt wurde.
14. Cyanester nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 8 od. 10, dadurch gekennzeichnet, daß das Chlorcyan in einem Verhältnis von mindestens 1 Äquiv./Äquiv. endständiger Hydroxylgruppe des aromatischen Polycarbonats verwendet wurde.
15. Cyanester nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß Halogencyan Chlor- oder Bromcyan ist.
16. Cyanester nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß die Umsetzung bei einer Temperatur von -30° bis $+65^{\circ}\text{C}$ durchgeführt wurde.
17. Cyanester nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 16, dadurch gekennzeichnet, daß als Base ein Alkalimetallhydroxid, ein Erdalkalimetallhydroxid, ein Alkalimetallbicarbonat, ein Alkalimetallcarbonat, ein Alkoholat oder ein tertiäres Amin verwendet wurde.
18. Cyanester nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 17, dadurch gekennzeichnet, daß die Base

in einem Verhältnis von mindestens 0,7 Äquiv./Äquiv. endständiger Hydroxylgruppe des aromatischen Polycarbonats verwendet wurde.

19. Cyanester nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 18, dadurch gekennzeichnet, daß als inertes Lösungsmittel ein Kohlenwasserstoff, ein halogenerter Kohlenwasserstoff, ein nitrierter Kohlenwasserstoff, ein Keton oder ein Äther verwendet wurde.

20. Cyanester nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 19, dadurch gekennzeichnet, daß das Äquivalentverhältnis von Base zu Halogencyan unter 1 lag.

21. Verfahren zur Herstellung eines Cyanesters eines aromatischen Polycarbonats, dadurch gekennzeichnet, daß man ein aromatisches Polycarbonat mit einer oder mit zwei endständigen Hydroxylgruppen mit einem Halogencyan in Anwesenheit einer Base in einem inerten Lösungsmittel umsetzt.

22. Verfahren nach Anspruch 21, dadurch gekennzeichnet, daß die Umsetzung bei einer Temperatur von -30° bis $+65^{\circ}\text{C}$ durchgeführt wurde.

23. Verfahren nach Anspruch 21, dadurch gekennzeichnet, daß die Umsetzung bei einer Temperatur von 0 bis 20°C durchgeführt wurde.

24. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 21 bis 23, dadurch gekennzeichnet, daß das Halogencyan in einem Verhältnis von mindestens 1 Äquiv./Äquiv. endständiger Hydroxylgruppe des aromatischen Polycarbonats verwendet wurde.

25. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 21 bis 23, dadurch gekennzeichnet, daß das Halogencyan in einem Verhältnis von 1 bis 2 Äquiv./Äquiv. endständiger Hydroxylgruppe des aromatischen Polycarbonats verwendet wird.
26. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 21 bis 25, dadurch gekennzeichnet, daß als Halogencyan Chlor- oder Bromcyan verwendet wird.
27. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 21 bis 26, dadurch gekennzeichnet, daß als Base ein Alkalimetallhydroxid, ein Erdalkalimetallhydroxid, ein Alkalimetallbicarbonat, ein Alkalimetallcarbonat, ein Alkoholat oder ein tertiäres Amin verwendet wird.
28. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 21 bis 26, dadurch gekennzeichnet, daß als Base Triäthylamin oder Tripropylamin verwendet wird.
29. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 21 bis 28, dadurch gekennzeichnet, daß die Base in einer Menge von mindestens 0,7 Äquiv./Äquiv. endständiger Hydroxylgruppe des aromatischen Polycarbonats verwendet wird.
30. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 21 bis 28, dadurch gekennzeichnet, daß die Base in einem Verhältnis von 1 bis 2 Äquiv./Äquiv. Hydroxylgruppe des aromatischen Polycarbonats verwendet wird.
31. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 21 bis 30, dadurch gekennzeichnet, daß das Äquivalentverhältnis von Base zu Halogencyan unter 1 liegt.

32. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 21 bis 31, dadurch gekennzeichnet, daß als inertes Lösungsmittel ein Kohlenwasserstoff, ein halogenierter Kohlenwasserstoff, ein nitrierter Kohlenwasserstoff, ein Keton oder ein Äther verwendet wird.

33. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 21 bis 32, dadurch gekennzeichnet, daß als inertes Lösungsmittel Benzol, Toluol, Xylol, Chloroform, Methylenchlorid, Tetrachlorkohlenstoff, Chlorbenzol, Nitrobenzol, Nitromethan, Aceton, Methyläthylketon, Methylisobutylketon, Diäthyläther, Tetrahydrofuran oder Dioxan verwendet wird.

34. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 21 bis 32, dadurch gekennzeichnet, daß als inertes Lösungsmittel Aceton, Methylenchlorid, Dioxan oder Chlorbenzol verwendet wird.

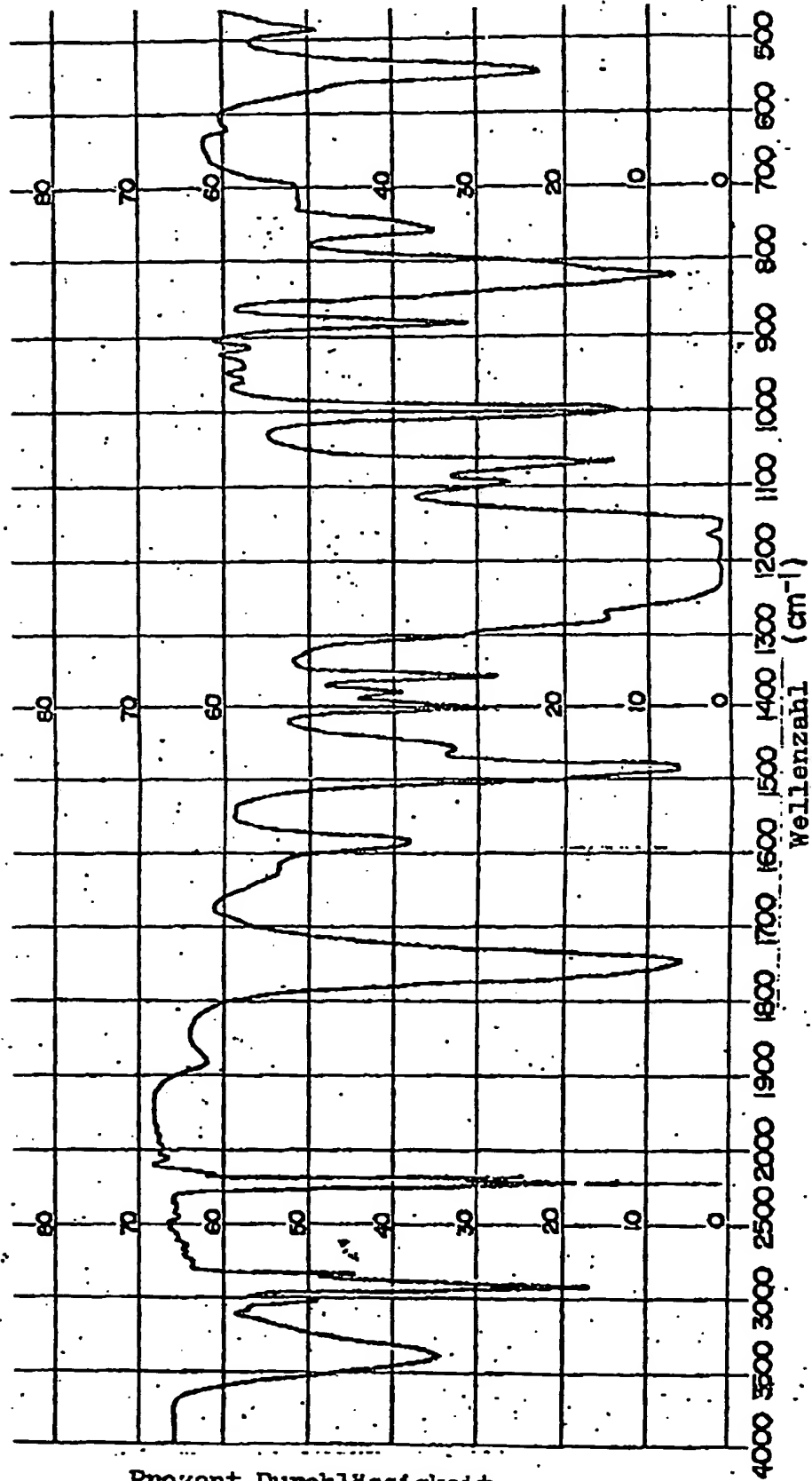
35. Harzmasse, dadurch gekennzeichnet, daß sie einen Cyanester eines aromatischen Polycarbonats nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 20 und einen Härtungskatalysator enthält.

P 10 231

-23-

2611796

FIG. 1



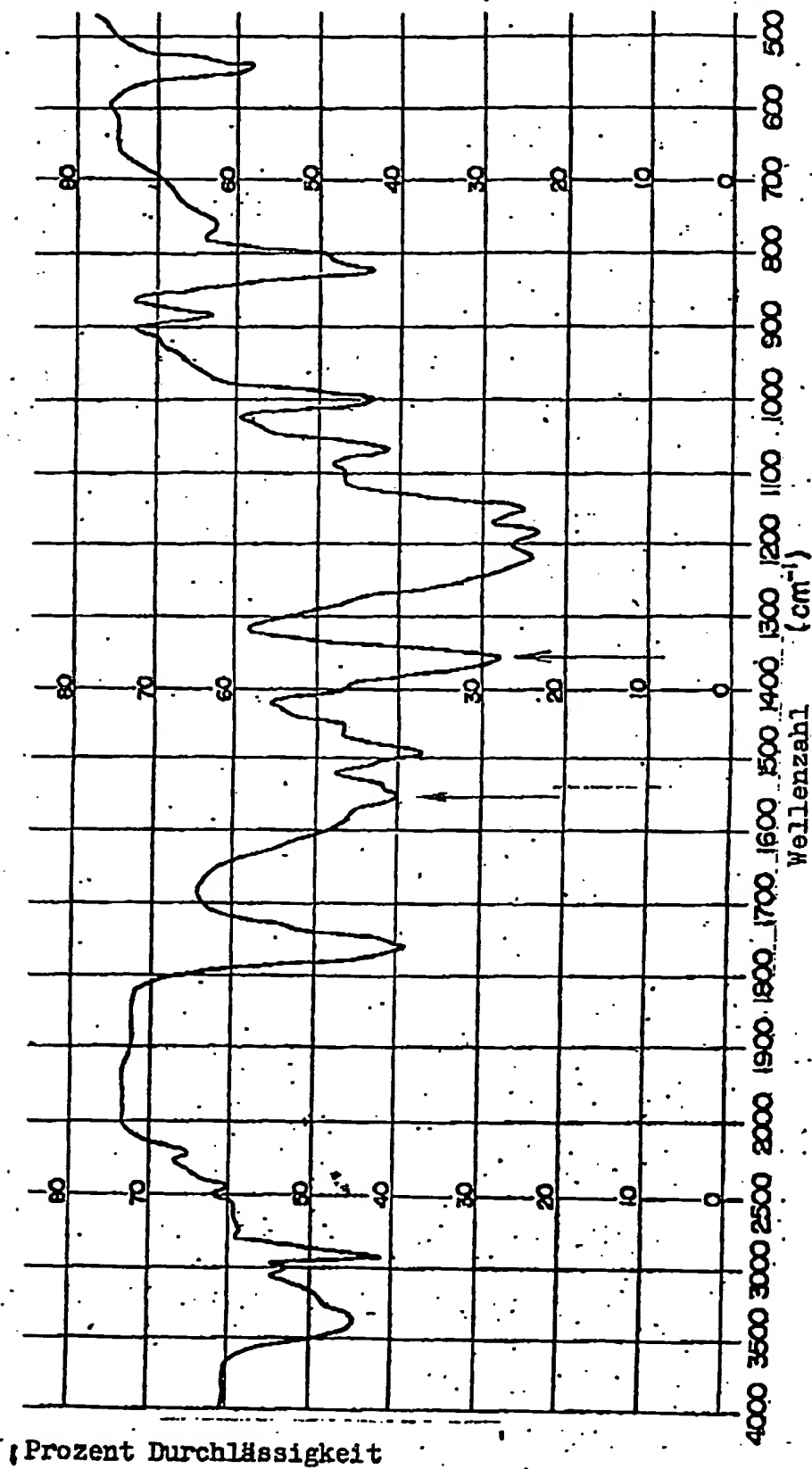
Prozent Durchlässigkeit

609842/1010

C07C 122-00 AT:19.03.1976 OT:14.10.1976

609842/1010

FIG. 2



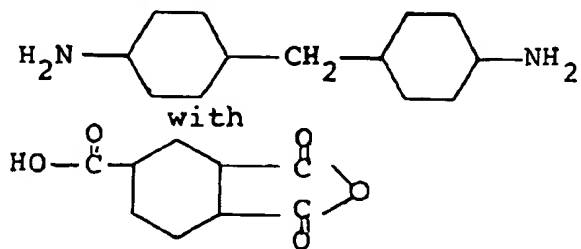
IBM Technical Disclosure Bulletin

COATING MATERIAL

E. C. Spaulding and L. A. Manrique, Jr.

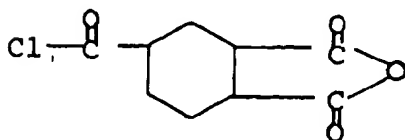
A coating material having excellent electrical insulative properties is formed by reacting specific polyimide resins with poly-functional silicon materials such as silane coupling agents. The resulting coating material is curable at relatively low temperature for polyimide coatings.

First, a prepolymer is formed by reacting a diamine,



trimellitic anhydride

or with



acylchloride of trimellitic anhydride.

This prepolymer is then further reacted with one or both of the following silane coupling agents:

- 1) $(\text{CH}_2)_2 - \text{Si}(\text{OCH}_3)_3$
- 2) $\text{NH}_2 - (\text{CH}_2)_3 - \text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$

1/1 WPIL - (C) Derwent

AN - 1976-79634X [43]

TI - Cyanic esters of aromatic polycarbonates prepn - from polycarbonate and halogen cyanide give good mouldings

DC - A23 P73

PA - (MITN) MITSUBISHI GAS CHEM IND CO LTD

NP - 5

NC - 3

PN - DE2611796 A 19761014 DW1976-43 *
 - JP51114494 A 19761008 DW1976-47
 - US4026913 A 19770531 DW1977-23
 - JP80001933 B 19800117 DW1980-07
 - DE2611796 C 19850124 DW1985-05

PR - 1975JP-0040641 19750402

IC - B32B-015/08 C07C-069/96 C07C-122/00 C08G-063/76 C08L-067/00 C08L-069/00

AB - DE2611796 A

Cyanic acid ester of aromatic polycarbonates are prepd. by reacting an aromatic polycarbonate having 1 or 2 terminal OH groups (pref. 2) with a halogen cyanide in the presence of a base in inert solvent. Pref. the average mol. wt of the polycarbonate is <4,000 esp. 500-2,000. Pref. the polycarbonate is derived from an aromatic dihydroxy cpd. selected from e.g. dihydroxybenzene, dihydroxynaphthalene, dihydroxybiphenyl. Mouldable compsns. giving hardened products having high flexibility and workability; e.g. laminates, coatings etc. Good thermal and electrical properties esp. low dielectric constant. The cyan esters are known precursors for polytriazine type resins, prepreps, etc. and are useful material throughout polymer technology.

MC - CPI: A05-E06 A10-E07

UP - 1976-43

UE - 1976-47; 1977-23; 1980-07; 1985-05